

*\*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-33-70089) и РНФ (грант 19-73-00193).*

УДК 547.875

А. Д. Шарапов<sup>1</sup>, Р. Ф. Фатыхов<sup>1</sup>,  
И. А. Халымбаджа<sup>1,2</sup>, О. Н. Чупахин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28,  
sharapovaienur27@mail.ru,

<sup>2</sup>Институт органического синтеза  
им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИГИДРОКСИ- И 1,3-ДИМЕТОКСИКСАНТОНОВ С АЗИНАМИ\*

**Ключевые слова:** нуклеофильное замещение водорода, ксантоны, азины.

Ксантоны принадлежат к классу оксигенированных гетероциклов, обладающих широким спектром биологической активности, которые встречаются в природе в высших растениях, грибах и лишайниках [1].

В продолжение наших работ по селективной модификации 5,7-дигидрокси- и диметоксикумаринов 1,2,4-триазинами [2-4] мы использовали их бензоаннелированные аналоги в качестве нуклеофилов. 1,3-Дигидроксиксантоны содержат два различных нуклеофильных центра в дигидроксибензольном кольце (атомы углерода C2 и C4) и в реакциях с электрофилами способны давать два изомерных продукта. Нами было обнаружено, что при взаимодействии 1,3-дигидроксиксантона **1** с хиназолином **с** и 1,2,4-триазинами **а,б** образуется смесь двух  $\sigma^H$ -аддуктов – продуктов

нуклеофильной атаки по С4 и С2 положениям с соотношением 85:15 соответственно с общими выходами 80–98 % (схема 1).

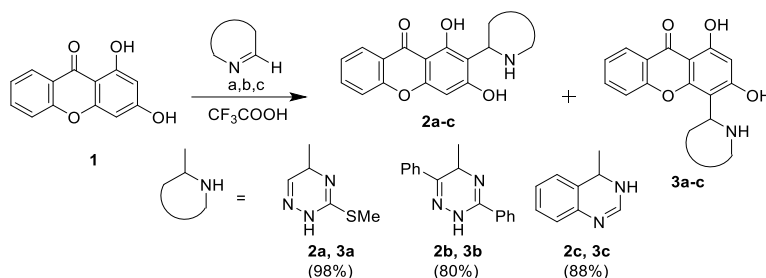


Схема 1

Взаимодействие полностью метилированного 1,3-дигидроксиксанта **1'** с азинами **a**, **b** и хиназолином **c** в присутствии  $\text{MeSO}_3\text{H}$  в уксусной кислоте при комнатной температуре протекает региоселективно с образованием С4  $\sigma^{\text{H}}$ -аддуктов, которые в последующем были окислены нами при помощи DDQ до продуктов нуклеофильного замещения водорода с выходами 51–78 % (схема 2).

Региоселективность в реакциях 1,3-диметокси- и 1,3-дигидроксиксантонов, по-видимому, объясняется различными вкладами ВЗМО в образование переходного состояния, что подтверждается компьютерными расчетами, выполненными в программе ChemDraw.

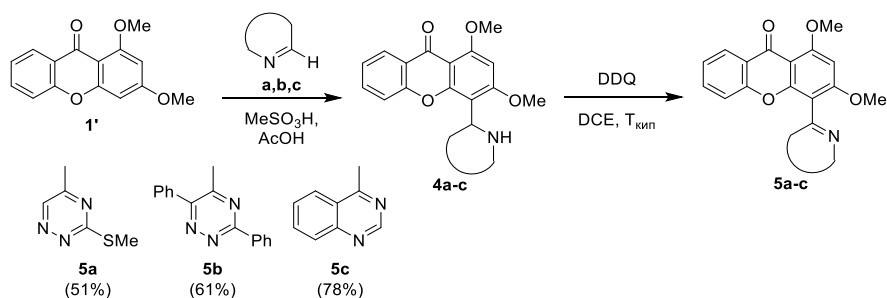


Схема 2

В связи с чем можно предположить, что в случае ксанта **1'** протекание реакции контролируется орбитальным взаимодействием исходных реагентов, а в случае ксанта **1** имеется конкуренция орбитального и зарядового контроля, что приводит к образованию смеси продуктов.

#### Список литературы

1. Carona M. L., Fernandez I., Pedro J. R. et al. // *Phytochem.* 1990. Vol. 29. P. 3003–3006.
2. Khalymbadzha I. A., Fatykhov R. F., Chupakhin O. N. et al. // *Synthesis.* 2018. Vol. 50. P. 2423–2431.
3. Sharapov A. D., Fatykhov R. F., Bobkina M. V. et al. // *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2063. P. 040049.
4. Fatykhov R. F., Savchuk M. I., Starnovskaya E. S. et al. // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. P. 299–300.

\* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00681.